

PCT/JP 2004/014139

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

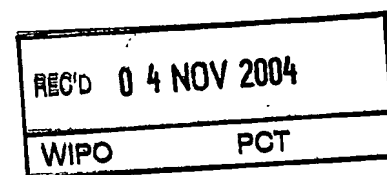
21. 9. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 9月29日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-338094
[ST. 10/C]: [JP 2003-338094]

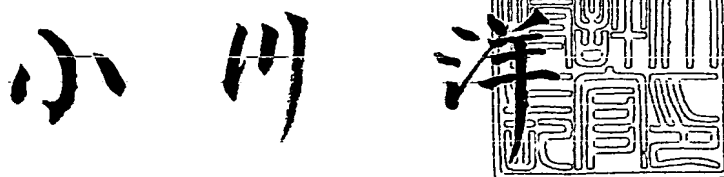


出 願 人
Applicant(s): 株式会社カネカ

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office



【書類名】 特許願
【整理番号】 OSK-5185
【提出日】 平成15年 9月29日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 33/08
C08L 33/10

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 1 - 1 鐘淵化学工業株式会社 大阪工場内
【氏名】 岡田賢治

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 1 - 1 鐘淵化学工業株式会社 大阪工場内
【氏名】 中川佳樹

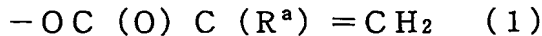
【特許出願人】
【識別番号】 000000941
【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社
【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005027
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

一般式 (1)

(式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)

で表される基を1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有するビニル系重合体〔重合体(I)〕を10～100重量部含有し、硬化させた時の硬化物がJIS K 6262に規定される圧縮永久歪(150℃で70時間、所定率圧縮後の歪みを測定し、圧縮開放後に回復しなかった率を圧縮量100%として表記)が40%以下であることを特徴とする現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 2】

R^a が水素、または、炭素数1～20の炭化水素基であることを特徴とする請求項1に記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 3】

R^a が水素、または、メチル基であることを特徴とする請求項2に記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 4】

耐油性を要求される部位のシールに用いられることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 5】

耐油性および耐熱性を要求される部位のシールに用いられることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 6】

自動車のエンジンの周辺に用いられることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 7】

自動車のオイルパン接合面のシールに用いられることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 8】

上記重合体(I)を10～100重量部含有する現場成形ガスケット用組成物であって、その硬化物の耐油性が、JIS K 2215に規定される陸用3種5号の潤滑油に対するJIS K 6258の浸漬試験のいずれか一項目で、重合体(I)の主鎖の繰り返し単位をアクリル酸ブチル単独に変えた重合体からなる組成物の硬化物の耐油性を上回ることを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 9】

上記重合体(I)を10～100重量部含有する現場成形ガスケット用組成物であって、その硬化物の耐油性が、JIS K 2215に規定される陸用3種5号の潤滑油に対するJIS K 6258の浸漬試験において、浸漬した前後での質量変化率が50%以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 10】

JIS K 2215に規定される陸用3種5号の潤滑油に対するJIS K 6258の浸漬試験において、浸漬した前後での質量変化が、重合体(I)の主鎖の繰り返し単位をアクリル酸ブチル単独に変えた重合体からなる組成物の硬化物よりも小さいことを特徴とする請求項9または請求項10に記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 11】

JIS K 2215に規定される陸用3種5号の潤滑油に対するJIS K 6258の浸漬試験において、浸漬した前後での体積変化が、重合体(I)の主鎖の繰り返し単位をアクリル酸ブチル単独に変えた重合体からなる組成物の硬化物よりも小さいことを特徴とする請求の範囲8～10のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 12】

重合体 (I) が、(メタ) アクリル系重合体であることを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 13】

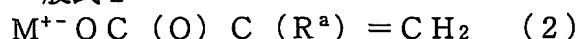
重合体 (I) が、アクリル酸エステル系重合体であることを特徴とする請求項 12 に記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 14】

重合体 (I) が、スチレン系重合体である請求項 1～11 のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 15】

重合体 (I) が以下の工程：
末端にハロゲン基を有するビニル系重合体に、
一般式 2



(式中、 R^a は水素、または、炭素数 1～20 の有機基を表す。 M^{+} はアルカリ金属イオン、または 4 級アンモニウムイオンを表す。)

で示される化合物を反応させること；

により製造されるものである請求項 1～14 のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 16】

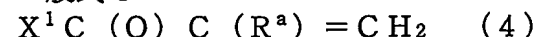
末端にハロゲン基を有するビニル系重合体が一般式 3
— CR^1R^2X (3)

(式中、 R^1 、 R^2 は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。 X は、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)

で示されるものである請求項 15 記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 17】

重合体 (I) が以下の工程：
末端に水酸基を有するビニル系重合体に、
一般式 4



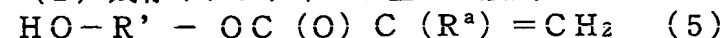
(式中、 R^a は水素、または、炭素数 1～20 の有機基を表す。 X^1 は塩素、臭素、または水酸基を表す。)

で示される化合物を反応させること；

により製造されるものである請求項 1～14 のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 18】

重合体 (I) が以下の工程：
(1) 末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、
(2) 残存イソシアネート基と一般式 5



(式中、 R^a は水素、または、炭素数 1～20 の有機基を表す。 R' は炭素数 2～20 の 2 価の有機基を表す。)

で示される化合物と反応させること；

により製造されるものである請求項 1～14 のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 19】

重合体 (I) の主鎖が、ビニル系モノマーのリビングラジカル重合により製造されるものである請求項 1～18 のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 20】

リビングラジカル重合が原子移動ラジカル重合であることを特徴とする請求項 19 に記

載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 21】

原子移動ラジカル重合の触媒である遷移金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、または鉄の錯体より選ばれることを特徴とする請求項 20 に記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 22】

遷移金属錯体が銅の錯体であることを特徴とする請求項 21 に記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 23】

重合体 (I) の主鎖が、連鎖移動剤を用いたビニル系モノマーの重合により製造されるものである請求項 1～18 のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 24】

重合体 (I) の数平均分子量が、3000 以上であることを特徴とする請求項 1～23 のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 25】

重合体 (I) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比の値が 1.8 未満のものである請求項 1～24 のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 26】

ラジカル重合性の基を持つ、モノマー及び／又はオリゴマーを含有することを特徴とする請求項 1～25 のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 27】

アニオン重合性の基を持つ、モノマー及び／又はオリゴマーを含有することを特徴とする請求項 1～26 のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 28】

(メタ) アクリロイル系基を有する、モノマー及び／又はオリゴマーを含有することを特徴とする請求項 26 または 27 に記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 29】

(メタ) アクリロイル系基を有し、さらに数平均分子量が 5000 以下である、モノマー及び／又はオリゴマーを含有することを特徴とする請求項 28 に記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 30】

光重合開始剤を含有することを特徴とする請求項 1～29 のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 31】

光重合開始剤が光ラジカル開始剤である請求項 30 に記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 32】

光重合開始剤が光アニオン開始剤である請求項 30 に記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 33】

熱重合開始剤を含有することを特徴とする請求項 1～29 のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 34】

熱重合開始剤が、アゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸物、及びレドックス開始剤からなる群より選択されるものであることを特徴とする請求項 33 に記載の現場成形ガスケット用組成物。

【請求項 35】

請求項 1～34 のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物からなる現場成形ガスケット。

【請求項 36】

請求項 1～34 のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物に活性エネルギー線を照射させることにより得られる現場成形ガスケット。

【請求項 37】

JIS K 6262 に規定される圧縮永久歪（150℃で70時間、所定率圧縮後の歪みを測定し、圧縮開放後に回復しなかった率を圧縮量100%として表記）が30%以下であることを特徴とする請求項 36 に記載の現場成形ガスケット。

【請求項 38】

JIS K 6262 に規定される圧縮永久歪（150℃で70時間、所定率圧縮後の歪みを測定し、圧縮開放後に回復しなかった率を圧縮量100%として表記）が20%以下であることを特徴とする請求項 36 に記載の現場成形ガスケット。

【請求項 39】

JIS K 6262 に規定される圧縮永久歪（150℃で70時間、所定率圧縮後の歪みを測定し、圧縮開放後に回復しなかった率を圧縮量100%として表記）が15%以下であることを特徴とする請求項 36 に記載の現場成形ガスケット。

【請求項 40】

請求項 1～34 のいずれかに記載の現場成形ガスケット用組成物の熱硬化により得られる現場成形ガスケット。

【請求項 41】

JIS K 6262 に規定される圧縮永久歪（150℃で70時間、所定率圧縮後の歪みを測定し、圧縮開放後に回復しなかった率を圧縮量100%として表記）が30%以下であることを特徴とする請求項 40 に記載の現場成形ガスケット。

【請求項 42】

JIS K 6262 に規定される圧縮永久歪（150℃で70時間、所定率圧縮後の歪みを測定し、圧縮開放後に回復しなかった率を圧縮量100%として表記）が20%以下であることを特徴とする請求項 40 に記載の現場成形ガスケット。

【書類名】明細書

【発明の名称】現場成形ガスケット

【技術分野】

【0001】

本発明は、現場成形ガスケットに関する。さらに詳しくは、分子末端に（メタ）アクリロイル系基を有するビニル重合体を必須成分とする現場成形ガスケットに関する。

【背景技術】

【0002】

アクリルゴムはその耐熱性、耐油性などの特徴から自動車のエンジン周りを中心とした機能部品、保安部品等として使用されており、ガスケットはその中の一つの大きな製品形態である。しかしガスケットは、未加硫ゴムに充填材、加硫剤等の配合剤を混練した後に加硫成形することにより得られるが、アクリルゴムの場合、混練時にロールに付着したり、シーティング時に平滑になりにくかったり、あるいは成形時に非流動性である等の加工性の悪さと加硫速度の遅さ、あるいは長時間のポストキュアが必要である等硬化性の悪さに問題がある。またシールの信頼性、フランジ面の精密加工の必要性など問題点も多い。加工性や硬化性を向上させたものが報告されているが（特許文献1）、速硬化が可能な光硬化が可能で生産性を向上させるものではない。

【0003】

またガスケットの材料としては、シリコン材料や、ウレタンアクリレートの主成分としたものが使われているが、シリコン材料では近年の高性能エンジンオイルであるS Jグレードエンジンオイルやオートマチック車用のトランスミッションオイルやギヤーオイルの一部ではシリコンに与えるダメージが大きく、イミノキシランと水酸化亜鉛の含量が5～50重量%である塩基性炭酸亜鉛を配合する方法等（特許文献2）のこれまでの技術では解決できない状況になってきている。一方、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂を主成分としたものは、耐油性に優れたものが示されているが（特許文献3）、主鎖中にエーテル結合やエステル結合を有するために長期耐熱性に問題がある。本発明者らはこれまでに、主鎖をリビングラジカル重合により得られるアクリル重合体とし、その末端に（メタ）アクリロイル基を有する重合体について報告しているが（特許文献4）、ガスケットとして必要な物性である圧縮永久歪については述べられていない。

【特許文献1】特開2000-154370号

【特許文献2】特開平3-203960号

【特許文献3】特開昭64-112号

【特許文献4】特開2000-72816号、特開2000-95826号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

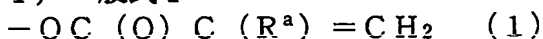
本発明は、現場成形ガスケットに関する。耐熱性、耐侯性、耐油性、硬化性、圧縮永久歪などに優れた現場成形ガスケットを提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、以下の構成からなる新規な現場成形ガスケット用組成物及びガスケットを提供するものである。すなわち本発明は、

1) 一般式1



（式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。）

で表される基を1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有するビニル系重合体〔重合体（I）〕を10～100重量部含有し、硬化させた時の硬化物がJIS K 6262に規定される圧縮永久歪（150℃で70時間、所定率圧縮後の歪みを測定し、圧縮開放後に回復しなかった率を圧縮量100%として表記）が40%以下であることを特徴とする上記現場成形ガスケット用組成物、

- 2) 重合体 (I) を 10~100 重量部含有し、耐油性を要求される部位のシールに用いられることを特徴とする上記現場成形ガスケット用組成物、
 - 3) 重合体 (I) を 10~100 重量部含有し、耐油性および耐熱性を要求される部位のシールに用いられることを特徴とする上記現場成形ガスケット用組成物、
 - 4) 重合体 (I) を 10~100 重量部含有し、自動車のエンジンの周辺に用いられることを特徴とする上記現場成形ガスケット用組成物、
 - 5) 重合体 (I) を 10~100 重量部含有する現場成形ガスケット用組成物であって、その硬化物の耐油性が、JIS K 2215 に規定される陸用 3 種 5 号の潤滑油に対する JIS K 6258 の浸漬試験のいずれか一項目で、重合体 (I) の主鎖の繰り返し単位をアクリル酸ブチル単独に変えた重合体からなる組成物の硬化物の耐油性を上回ることとを特徴とする、上記現場成形ガスケット用組成物、
 - 6) 重合体 (I) が、(メタ) アクリル系重合体であることを特徴とする上記現場成形ガスケット用組成物、
 - 7) 重合体 (I) が、アクリル酸エステル系重合体であることを特徴とする上記現場成形ガスケット用組成物、
 - 8) 重合体 (I) が以下の工程：
末端にハロゲン基を有するビニル系重合体に、
一般式 2
$$M^+ \cdot OC(O)C(R^a) = CH_2 \quad (2)$$

(式中、 R^a は水素、または、炭素数 1~20 の有機基を表す。 M^+ はアルカリ金属イオン、または 4 級アンモニウムイオンを表す。)
で示される化合物を反応させること；
により製造されるものである上記現場成形ガスケット用組成物、
 - 9) 重合体 (I) の主鎖が、ビニル系モノマーのリビングラジカル重合により製造されるものである上記現場成形ガスケット用組成物、
 - 10) 重合体 (I) の主鎖が、連鎖移動剤を用いたビニル系モノマーの重合により製造されるものである上記現場成形ガスケット用組成物、
 - 11) 重合体 (I) の数平均分子量が、3000 以上であることを特徴とする上記現場成形ガスケット用組成物、
 - 12) 重合体 (I) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比の値が 1.8 未満のものである上記現場成形ガスケット用組成物、
 - 13) ラジカル重合性の基を持つ、モノマー及び／又はオリゴマーを含有しても良い上記現場成形ガスケット用組成物、
 - 14) (メタ) アクリロイル系基を有する、モノマー及び／又はオリゴマーを含有しても良い上記現場成形ガスケット用組成物、
 - 15) さらに光重合開始剤又は熱重合開始剤を含有しても良い上記現場成形ガスケット用組成物、に関する。
- さらに、本発明は、
- 16) 上記現場成形ガスケット用組成物からなる現場成形ガスケットであり、
 - 17) 硬化方法として、活性エネルギー線照射や熱による硬化を利用するものでもよい。

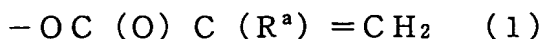
【発明の効果】**【0006】**

本発明は、圧縮永久歪が小さい硬化物を与える現場成形ガスケットを提供するものである。また本発明により、例えば、耐熱性、耐侯性、耐油性、又は硬化性に優れる現場成形ガスケットを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0007】**

本発明の現場成形ガスケット用組成物は、

一般式 1



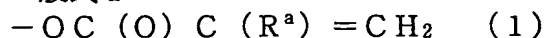
(式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)

で表される基を1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有するビニル系重合体〔重合体(I)〕を10～100重量部含有することを特徴とするものである。

【0008】

本発明の現場形成ガasket用組成物は、

一般式1



(式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)

で表される基を1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有するビニル系重合体〔重合体(I)〕を10～100重量部含有し、硬化させた時の硬化物がJIS K 6262に規定される圧縮永久歪(150℃で70時間、所定率圧縮後の歪みを測定し、圧縮開放後に回復しなかった率を圧縮量100%として表記)が40%以下であることを特徴とするものである。

【0009】

重合体(I)はアクリル酸エステル系重合体であり、主鎖がリビングラジカル重合により製造されることが好ましい。リビングラジカル重合が原子移動ラジカル重合であることがさらに好ましい。また、硬化物の強度向上などの観点から、補強性シリカ等の添加が有効である。本発明の現場形成ガasket用組成物は、特に限定されないが、UVや電子線などの活性エネルギー線又は熱により硬化させることが好ましく、良好な硬化性、圧縮永久歪を得るために特にUVや電子線などの活性エネルギー線による硬化が好ましい。

【0010】

以下に本発明の成形ガasket用組成物について述べる。

<重合体(I)について>

(メタ)アクリロイル系基の数は特に限定されないが、重合体(I)同士が架橋するという観点から1分子あたり1個未満であると硬化性が悪くなるので、1個以上が好ましく、1、2～4個であることがより好ましい。

【0011】

また、(メタ)アクリロイル系基は分子の側鎖及び／又は末端のいずれに存在していても構わないが、ゴム弾性の点からは分子の末端に存在することが好ましい。

【0012】

(メタ)アクリロイル系基の R^a は、水素原子、又は、炭素数1～20の有機基を表し、好ましくは水素原子、又は、炭素数1～20の炭化水素基である。また、炭素数1～20の炭化水素基としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、ニトリル基等が挙げられ、これらは水酸基等の置換基を有していてもよい。炭素数1～20のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等が挙げられる。炭素数6～20のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。炭素数7～20のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基等が挙げられる。

R^a の具体例としては特に限定されず、例えば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n は2～19の整数を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 等が挙げられ、好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。

【0013】

重合体(I)の主鎖を構成するビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸- n -プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸- n -ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸- t er t -ブチル、(メタ)アクリル酸- n -ペンチル、(メタ)アクリル酸- n -ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸- n

ーヘプチル、(メタ)アクリル酸- n -オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロプロチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合させても良く、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%以上含まれていることが好ましい。

【0014】

重合体(I)の分子量分布[ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比]は、特に限定されないが、好ましくは1.8未満であり、さらに好ましくは1.7以下であり、より好ましくは1.6以下であり、特に好ましくは1.5以下であり、特別に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。なお、本発明におけるGPC測定の際には、通常は、クロロホルム又はテトラヒドロフラン等を移動相として、ポリスチレンゲルカラム等を使用し、分子量の値はポリスチレン換算値等で求めている。

【0015】

重合体(I)の数平均分子量は500~100000の範囲が好ましく、3000~40000がさらに好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、ハンドリングが困難になる。

<重合体(I)の製法について>

重合体(I)の製法については特に限定されない。ビニル系重合体は一般に、アニオン重合あるいはラジカル重合によって製造されるが、モノマーの汎用性、あるいは制御の容易さからラジカル重合が好ましい。ラジカル重合の中でも、リビングラジカル重合、ある

いは、連鎖移動剤を用いたラジカル重合によって製造されるのが好ましく、特に前者が好ましい。

【0016】

重合体(I)を合成する方法において用いられるラジカル重合は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

【0017】

「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0018】

「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0019】

これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御が難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い(M_w/M_n が1.1~1.5程度)重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量を自由にコントロールすることができる。

【0020】

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

【0021】

なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

【0022】

「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポリフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ(Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)などがあげられる。

【0023】

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニ

ル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁などが挙げられる。

【0024】

本発明において、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、基本的には制御ラジカル重合が利用され、更に制御の容易さなどからリビングラジカル重合が好ましく、特に原子移動ラジカル重合法が好ましい。

【0025】

まず、制御ラジカル重合のうちの一つ、連鎖移動剤を用いた重合について説明する。連鎖移動剤（テロマー）を用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。

【0026】

特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。

【0027】

次に、リビングラジカル重合について説明する。

【0028】

そのうち、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル (=N-O·) をラジカルキAPPING剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル (TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-tert-ブチルアミノオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル (galvinoxyl) フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

【0029】

上記ラジカルキAPPING剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキAPPING剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキAPPING剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1~10モルが適切である。

【0030】

ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で

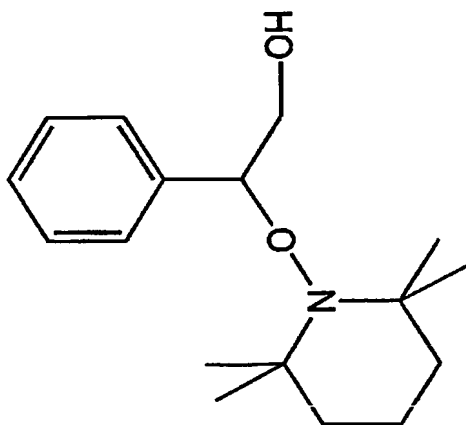
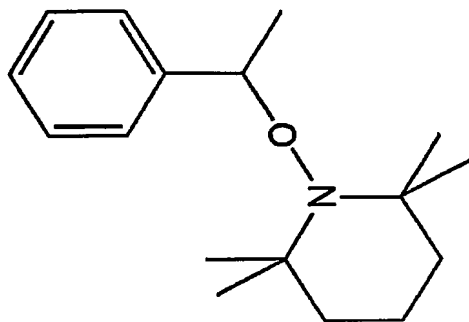
、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジー-tee-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-tee-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、tee-ブチルパーオキシオクトエート、tee-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

【0031】

Macromolecules 1995, 28, 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

【0032】

【化1】



アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると末端に官能基を有する重合体を得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を有する重合体を得られる。

【0033】

上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

【0034】

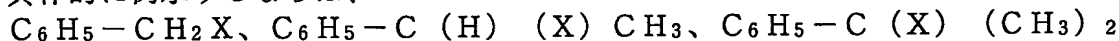
次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重合法につ

いて説明する。

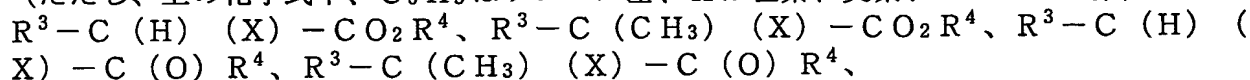
【0035】

この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。

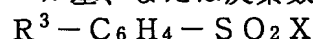
具体的に例示するならば、



（ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）



（式中、 R^3 、 R^4 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）



（上記の各式において、 R^3 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）

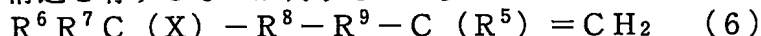
等が挙げられる。

【0036】

原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他方の主鎖末端に上記一般式2で表される構造を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

【0037】

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式6に示す構造を有するものが例示される。



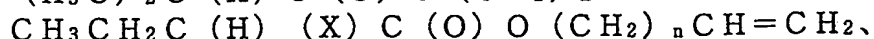
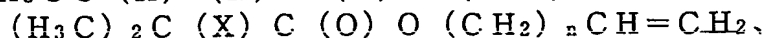
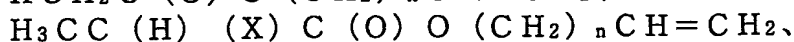
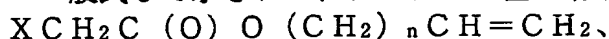
（式中、 R^5 は水素原子、又はメチル基、 R^6 、 R^7 は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、又は他端において相互に連結したもの、 R^8 は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ （エステル基）、 $-\text{C}(\text{O})-$ （ケト基）、又は $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^9 は直接結合、又は1個以上のエーテル結合を含んでも良い炭素数1～20の2価の有機基、Xは塩素、臭素、又はヨウ素）

置換基 R^6 、 R^7 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^6 と R^7 は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

R^9 の1個以上のエーテル結合を含んでも良い炭素数1～20の2価の有機基としては、例えば、1個以上のエーテル結合を含んでも良い炭素数1～20のアルキレン基等が挙げられる。

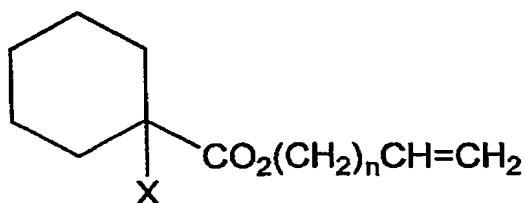
【0038】

一般式6で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、



【0039】

【化2】

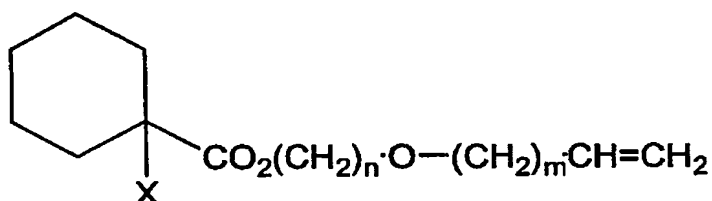


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

$\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{H}_3\text{CC}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

【0040】

【化3】



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

$\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

$\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{o}, \text{m}, \text{p}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式7で示される化合物が挙げられる。

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^5)-\text{R}^9-\text{C}(\text{R}^6)(\text{X})-\text{R}^{10}-\text{R}^7$ (7)

(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、Xは上記に同じ、 R^{10} は、直接結合、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エ

ステル基)、 $-\text{C}(\text{O})-$ (ケト基)、または、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を表す)

R^9 は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでいても良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 R^{10} として $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。 R^9 が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、 R^{10} としては $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基、 $\text{C}(\text{O})$ 基、フェニレン基が好ましい。

【0041】

一般式7の化合物を具体的に例示するならば、

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{X}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{X})(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_2\text{H}_5$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、

(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 R は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)等を挙げることができる。

【0042】

アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、

$o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{X}$ 、
 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{X}$ 、

(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は0~20の整数)等である。

【0043】

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式8に示す構造を有するものが例示される。

$\text{R}^6\text{R}^7\text{C}(\text{X})-\text{R}^8-\text{R}^9-\text{C}(\text{H})(\text{R}^5)\text{CH}_2-[\text{Si}(\text{R}^{11})_{2-b}(\text{Y})_b\text{O}]_m-\text{Si}(\text{R}^{12})_{3-a}(\text{Y})_a$ (8)

(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 X は上記に同じ、 R^{11} 、 R^{12} は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ (R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{11} または R^{12} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする)

一般式(8)の化合物を具体的に例示するならば、

$\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、

$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、
 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0～20の整数、)
 $\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{H}_3\text{CC}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
 $\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $\text{H}_3\text{CC}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、
) 2、

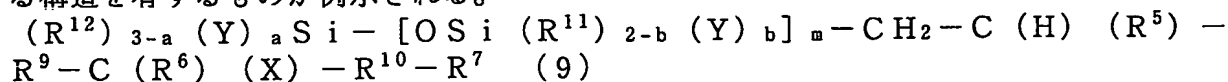
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

o, m, $p\text{-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{Si(OCH}_3)_3$ 、
 o, m, $p\text{-CH}_3\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{Si(OCH}_3)_3$ 、
 o, m, $p\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{Si(OCH}_3)_3$ 、
 o, m, $p\text{-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ 、
 o, m, $p\text{-CH}_3\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ 、
 o, m, $p\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ 、
 o, m, $p\text{-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ 、
 o, m, $p\text{-CH}_3\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ 、
) 3、
 o, m, $p\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ 、
 o, m, $p\text{-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ 、
 o, m, $p\text{-CH}_3\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ 、
 o, m, $p\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ 、
 o, m, $p\text{-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ 、
 o, m, $p\text{-CH}_3\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ 、
 o, m, $p\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_3\text{Si(OCH}_3)_3$ 、
 (OCH₃)₃、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)
 等が挙げられる。

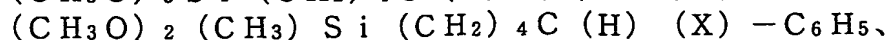
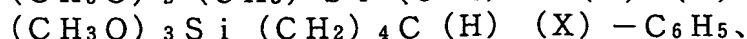
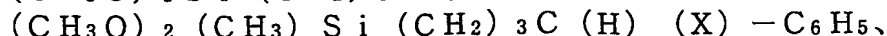
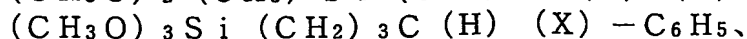
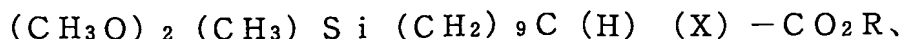
【0044】

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式(9)で示される構造を有するものが例示される。



(式中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、a、b、m、X、Yは上記に同じ)
 一般式(9)の化合物を具体的に例示するならば、

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、

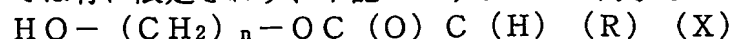


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

等が挙げられる。

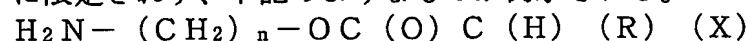
【0045】

上記ヒドロキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

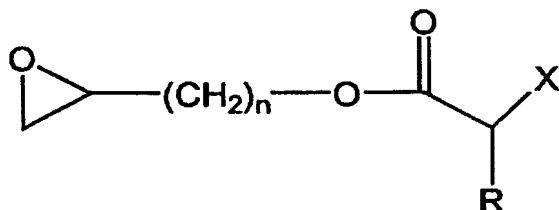


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

【0046】

【化4】

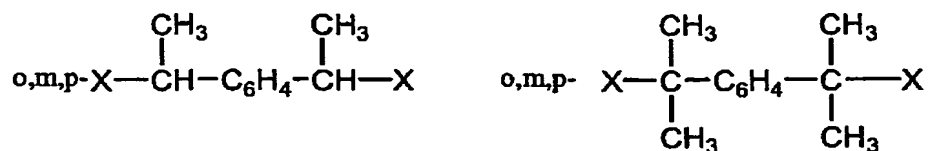
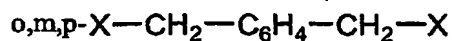


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

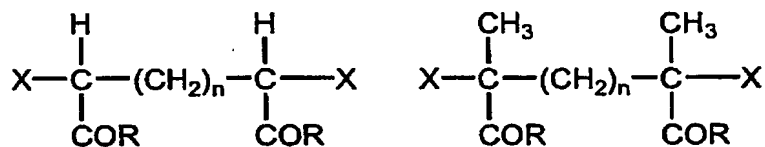
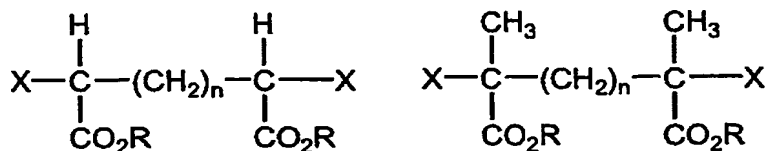
本発明の末端構造を1分子内に2つ以上有する重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、

【0047】

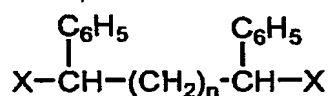
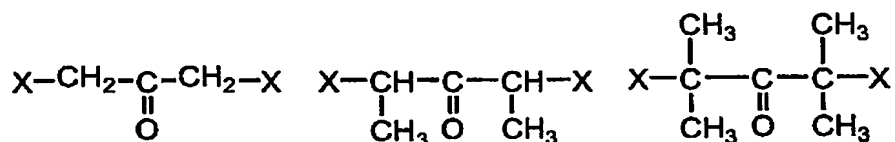
【化5】



(式中、 C_6H_4 はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



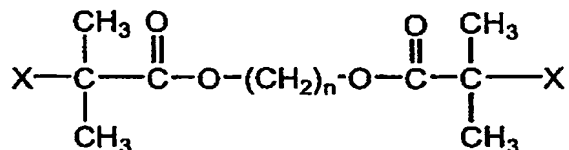
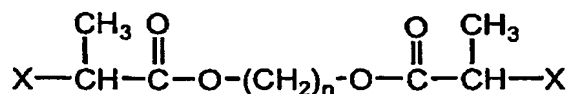
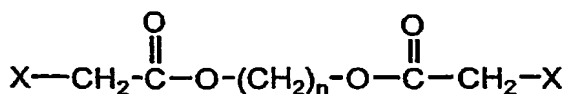
(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



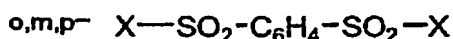
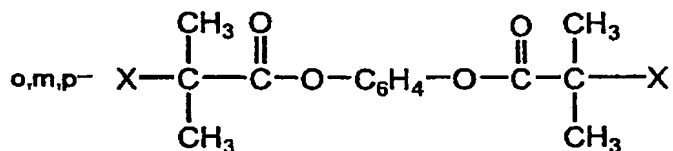
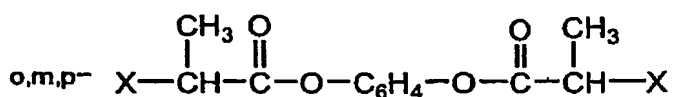
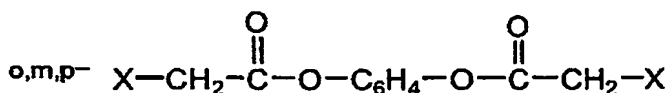
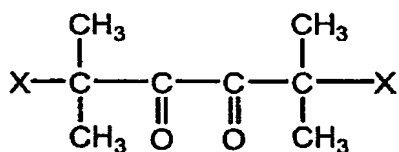
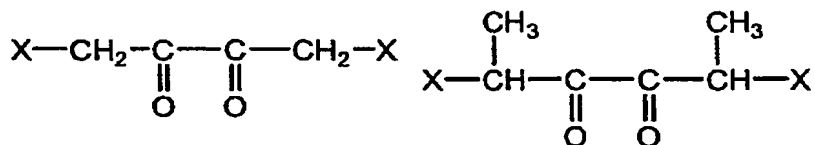
(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

【0048】

【化6】



(式中、n は1 ~20 の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等があげられる。

【0049】

この重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。

【0050】

重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアニ化第一銅、酸化第一

銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために、2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子を添加することができる。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$)も、触媒として好適である。

【0051】

重合は無溶剤または各種の溶剤中で行うことができる。溶剤の種類としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられ、単独または2種以上を混合して用いることができる。また、重合は室温～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは50～150℃である。

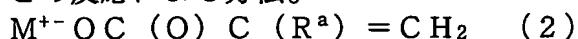
<官能基導入法>

重合体(I)の製造方法は特に限定されないが、例えば上述の方法により反応性官能基を有するビニル系重合体を製造し、反応性官能基を(メタ)アクリロイル系基を有する置換基に変換することにより製造することができる。以下に、本発明の重合体の末端官能基の導入について説明する。

【0052】

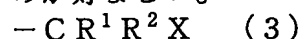
ビニル系重合体の末端に(メタ)アクリロイル系基を導入する方法としては、限定はされないが、以下のような方法が挙げられる。

(導入方法1) 末端にハロゲン基を有するビニル系重合体と、一般式2で示される化合物との反応による方法。



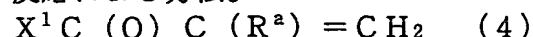
(式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 M^+ はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを表す。)

末端にハロゲン基を有するビニル系重合体としては一般式3に示す末端構造を有するものが好ましい。



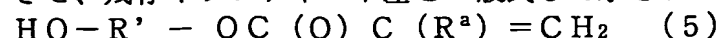
(式中、 R^1 、 R^2 は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。 X は、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)

(導入方法2) 末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式4で示される化合物との反応による方法。



(式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 X^1 は塩素、臭素、または水酸基を表す。)

(導入方法3) 末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式5で示される化合物との反応による方法。



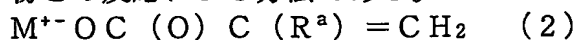
(式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 R' は炭素数2～20の2価の有機基を表す。)

以下にこれらの各方法について詳細に説明する。

【0053】

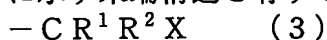
<導入方法1>

導入方法1は末端にハロゲン基を有するビニル系重合体と、一般式(2)で示される化合物との反応による方法である。



(式中、 R^a は水素原子、又は、炭素数1~20の有機基を表す。 M^+ はアルカリ金属イオン、又は4級アンモニウムイオンを表す。)

末端にハロゲン基を有するビニル系重合体としては、特に限定されないが、一般式(3)に示す末端構造を有するものが好ましい。



(式中、 R^1 、 R^2 は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を表す。 X は、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)

末端にハロゲン基を有するビニル系重合体、特に、一般式(3)で表される末端構造を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、ハロゲン化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。

一般式(2)で表される化合物としては、特に限定されない。

R^a における炭素数1~20の有機基としては、前述と同様のものが例示される。 R^a の具体例としては、例えば、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ (n は2~19の整数を表す)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$ 等が挙げられ、好ましくは $-H$ 、 $-CH_3$ である。

M^+ はオキシアニオンの対カチオンであり、 M^+ の種類としてはアルカリ金属イオン、4級アンモニウムイオン等が挙げられる。アルカリ金属イオンとしては、例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等が挙げられる。4級アンモニウムイオンとしては、例えば、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、ジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられる。 M^+ として好ましくは、アルカリ金属イオン、より好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。

一般式(2)のオキシアニオンの使用量は、一般式(3)のハロゲン末端に対して、好ましくは1~5当量、より好ましくは1.0~1.2当量である。

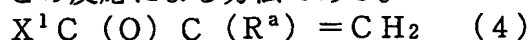
この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、求核置換反応であるため極性溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、アセトニトリル等が用いられる。

反応温度は特に限定されないが、好ましくは0~150℃、より好ましくは10~100℃である。

【0054】

<導入方法2>

導入方法2は、末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式(4)で示される化合物との反応による方法である。



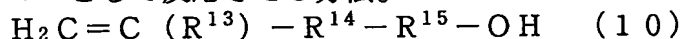
(式中、 R^a は水素原子、又は、炭素数1~20の有機基を表す。 X^1 は塩素、臭素、又は水酸基を表す。)

一般式(4)で表される化合物としては、特に限定されない。

R^a における炭素数1~20の有機基としては、前述と同様のものが例示される。 R^a の具体例としては、例えば、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ (n は2~19の整数を表す)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$ 等が挙げられ、好ましくは $-H$ 、 $-CH_3$ である。

末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホン化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、水酸基を持つ化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。末端に水酸基を有するビニル系重合体を製造する当該方法は、特に限定されないが、以下のような方法が例示される。

(a) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、下記一般式(10)等で表される一分子中に重合性のアルケニル基及び水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。

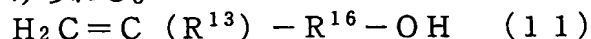


(式中、 R^{13} は水素原子又は炭素数1~20の有機基を示す。 R^{14} は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、又は、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ もしくは $\text{p}-$ フェニレン基を表す。 R^{15} は直接結合、又は1個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。)ここで、 R^{13} は水素原子、メチル基が好ましい。また、 R^{14} がエステル基のものは(メタ)アクリレート系化合物、 R^{14} がフェニレン基のものはスチレン系化合物である。

なお、一分子中に重合性のアルケニル基及び水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にゴムの性質を期待する場合には、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

(b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基及び水酸基を有する化合物を反応させる方法。

このような化合物としては特に限定されないが、一般式(11)に示される化合物等が挙げられる。

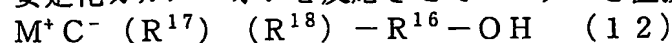


(式中、 R^{13} は上記と同じ。 R^{16} は1個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。)

上記一般式(11)で示される化合物としては、特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

(c) 特開平4-132706号公報等に関示されるような方法で、原子移動ラジカル重合により得られる一般式(3)で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

(d) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式(3)で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(12)等で表される水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



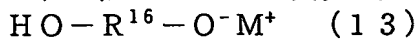
(式中、 R^{16} 及び M^+ は上記と同じ。 R^{17} 、 R^{18} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基、又は、一方が上記電子吸引基で、他方が水素原子、炭素数1~10のアルキル基又はフェニル基を表す。)

R^{17} 及び R^{18} の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ (ケト基)、 $-\text{CON}(\text{R}_2)$ (アミド基)、 $-\text{COSR}$ (チオエステル基)、 $-\text{CN}$ (ニトリル基)、 $-\text{NO}_2$ (ニトロ基)等が挙げられる。置換基 R は、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基又は炭素数7~20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1~10のアルキル基又はフェニル基である。 R^{17} 、 R^{18} としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、 $-\text{CN}$ が特に好ましい。

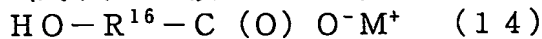
(e) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式(3)で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

(f) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式(3)で表されるハロゲンを少なくとも

1 個有するビニル系重合体に、下記一般式 (13) 等で表される水酸基含有オキシアニオン又は下記一般式 (14) 等で表される水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。



(式中、 R^{16} 及び M^{+} は上記と同じ。)



(式中、 R^{16} 及び M^{+} は上記と同じ。)

本発明では、(a) ~ (b) のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合、制御がより容易である点から (b) の方法がさらに好ましい。

また (c) ~ (f) のような炭素-ハロゲン結合を少なくとも 1 個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、制御がより容易である点から (f) の方法がさらに好ましい。

一般式 (4) で表される化合物の使用量は、ビニル系重合体の末端水酸基に対して、好ましくは 1 ~ 10 当量、より好ましくは 1 ~ 5 当量である。

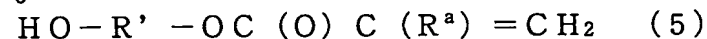
この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、求核置換反応であるため極性溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、アセトニトリル等が用いられる。

反応温度は特に限定されないが、好ましくは 0 ~ 150℃、より好ましくは 10 ~ 100℃である。

【0055】

<導入方法3>

導入方法3は、末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式 (5) で示される化合物との反応による方法である。



(式中、 R^a は水素原子、又は、炭素数 1 ~ 20 の有機基を表す。 R' は炭素数 2 ~ 20 の 2 価の有機基を表す。)

R^a における炭素数 1 ~ 20 の有機基としては、前述と同様のものが例示される。 R^a の具体例としては、例えば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n は 2 ~ 19 の整数を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 等が挙げられ、好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。

R' の炭素数 2 ~ 20 の 2 価の有機基としては、例えば、炭素数 2 ~ 20 のアルキレン基 (エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等)、炭素数 6 ~ 20 のアルキレン基、炭素数 7 ~ 20 のアルキレン基等が挙げられる。

一般式 (5) で表される化合物としては、特に限定されないが、特に好ましい化合物として、メタクリル酸 2-ヒドロキシプロピル等が挙げられる。

末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上記の通りである。

ジイソシアネート化合物は、特に限定されないが、従来公知のものをいずれも使用することができ、例えば、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等を挙げることができる。これらは、単独で使用するほか、2 種以上を併用することもできる。また、ブロックイソシアネートを使用しても構わない。

より優れた耐候性を得る点から、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香環を有しないジイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

ジイソシアネート化合物の使用量は、ビニル系重合体の末端水酸基に対して、好ましくは

1～10当量、より好ましくは1～5当量である。

また、反応溶媒としては特に限定されないが、非プロトン性溶媒等が好ましい。反応温度は、特に限定されないが、好ましくは0～250℃、より好ましくは20～200℃である。

一般式(5)で表される化合物の使用量は、残存イソシアネート基に対して、好ましくは1～10当量、より好ましくは1～5当量である。

また、反応溶媒としては特に限定されないが、非プロトン性溶媒等が好ましい。反応温度は、特に限定されないが、好ましくは0～250℃、より好ましくは20～200℃である。

【0056】

＜現場成形ガasketについて＞

本発明の現場成形ガasket用組成物は、重合体(I)を10～100重量部含有し、硬化させた時の硬化物がJIS K 6262に規定される圧縮永久歪(150℃で70時間、所定率圧縮後の歪みを測定し、圧縮開放後に回復しなかった率を圧縮量100%として表記)が30%以下であることを特徴とするものである。組成物中の重合体(I)の含有量が10重量部を下回ると、十分な耐侯性、耐熱性、圧縮永久歪が得られない場合があることから、重合体(I)の含有量は10～100重量部が好ましい。また特に現場成形ガasket用途では、耐熱性やシール性が必要な事から、上記で述べた条件での圧縮永久歪が30%以下であることが好ましい。限定はされないが、表面硬化性の向上、タフネスの付与あるいは粘度低減による作業性の向上などを目的として、重合性のモノマー及び／又はオリゴマーや各種添加剤を併用することもできる。

【0057】

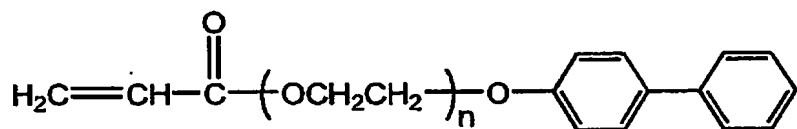
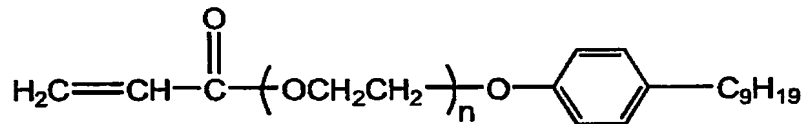
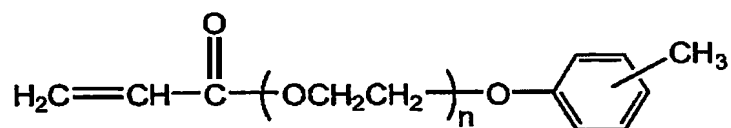
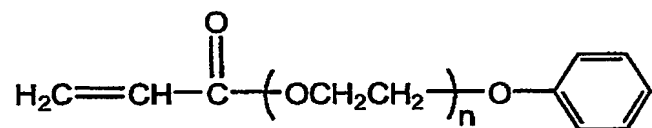
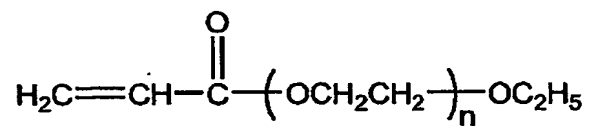
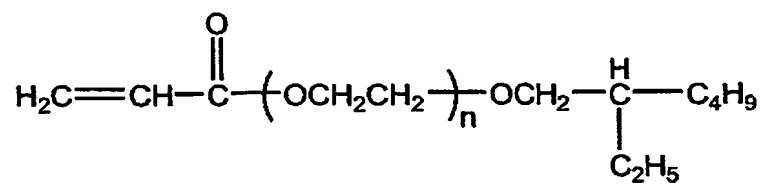
重合性のモノマー及び／又はオリゴマーとしては、ラジカル重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマー、あるいはアニオン重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマーが好ましい。ラジカル重合性の基としては、(メタ)アクリル基等のアクリル官能性基、スチレン基、アクリロニトリル基、ビニルエステル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、塩化ビニル基等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似する(メタ)アクリル基を持つものが好ましい。アニオン重合性の基としては、(メタ)アクリル基、スチレン基、アクリロニトリル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似するアクリル官能性基を持つものが好ましい。

【0058】

上記のモノマーの具体例としては、(メタ)アクリレート系モノマー、環状アクリレート、N-ビニルピロリドン、スチレン系モノマー、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド系モノマー、共役ジエン系モノマー、ビニルケトン系モノマーなどが挙げられる。(メタ)アクリレート系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸イソノニルや下式の化合物などを挙げることができる。

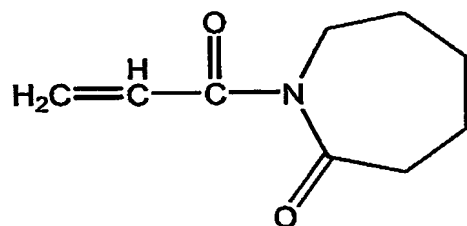
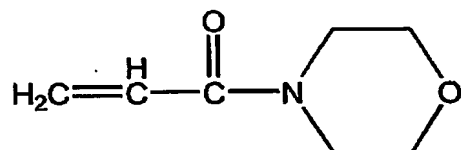
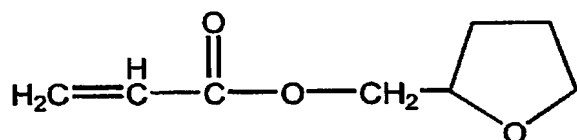
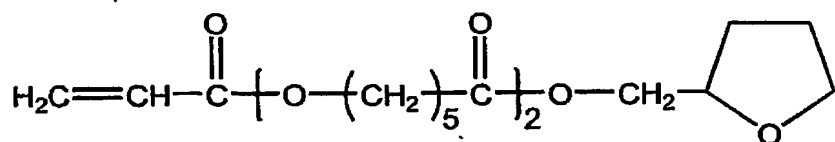
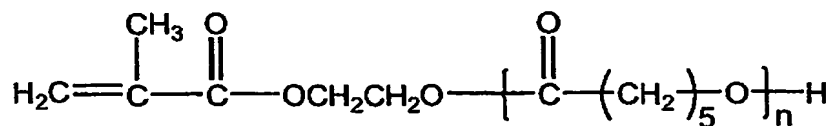
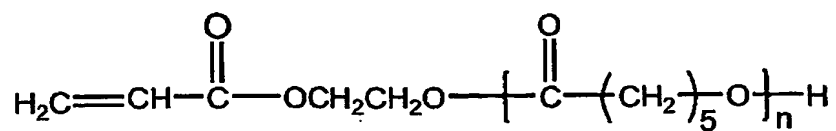
【0059】

【化7】



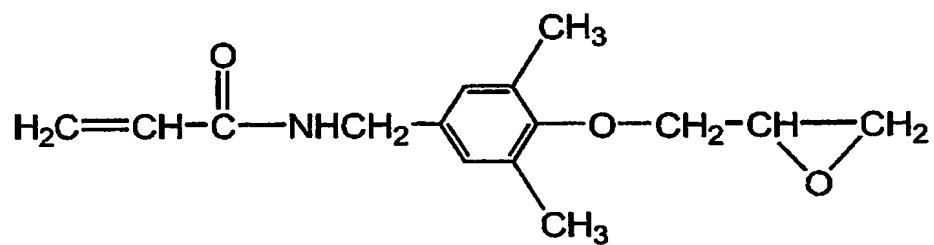
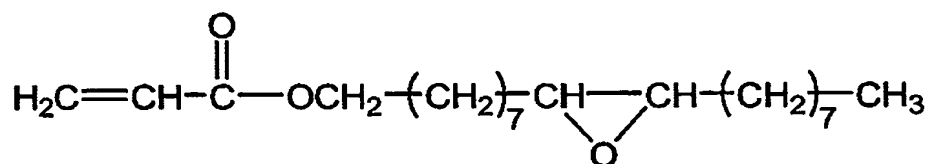
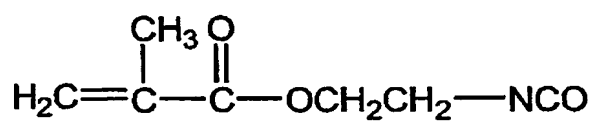
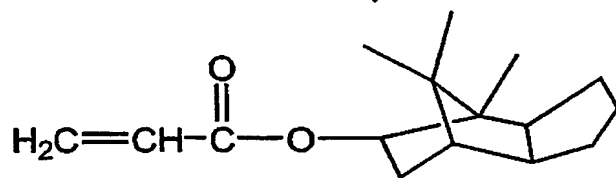
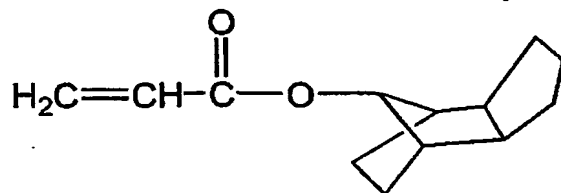
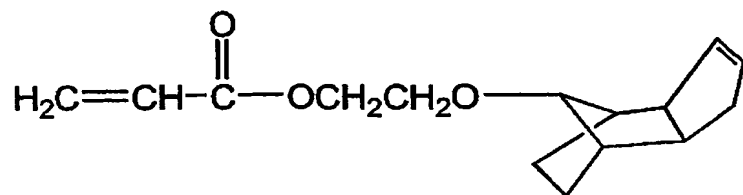
【0060】

【化 8】



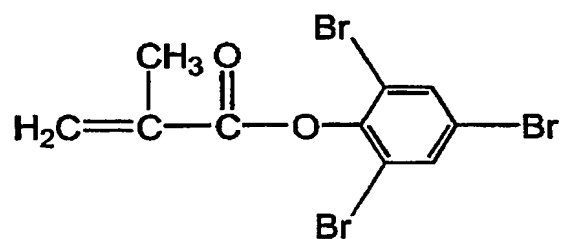
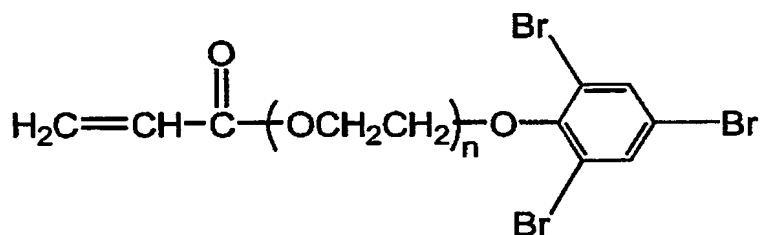
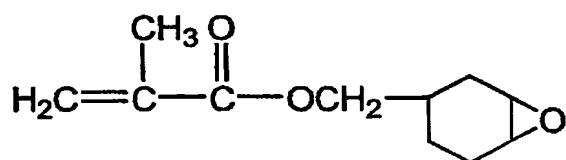
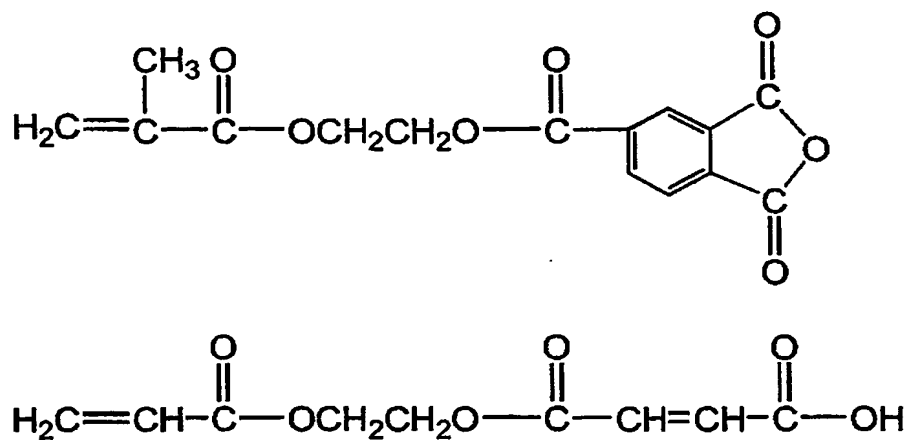
【0061】

【化 9】



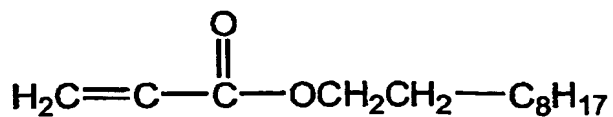
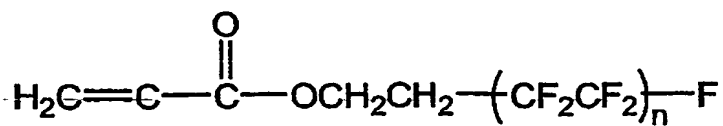
【0062】

【化10】



【0063】

【化11】



スチレン系モノマーとしてはスチレン、 α -メチルスチレン等が、アクリルアミド系モノマーとしてはアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド等が、共役ジエン系モノマーとしてはブタジエン、イソプレン等が、ビニルケトン系モノマーとしてはメチルビニルケトン等が挙げられる。

【0064】

多官能モノマーとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ネオペンチルグリコールポリプロポキシジアクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリアクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジアクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジアクリレート、ジペンタエリスリトールポリヘキサノリドヘキサクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートポリヘキサノリドトリアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート2-(2-アクリロイルオキシ-1,1-ジメチル)-5-エチル-5-アクリロイルオキシメチル-1,3-ジオキサン、テトラプロモビスフェノールAジエトキシジアクリレート、4,4-ジメチルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレート、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。

【0065】

オリゴマーとしては、ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂、フェノールノボラック型エポキシアクリレート樹脂、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート樹脂等のエポキシアクリレート系樹脂、COOH基変性エポキシアクリレート系樹脂、ポリオール(ポリテトラメチレングリコール、エチレングリコールとアジピン酸のポリエステルジオール、 ϵ -カプロラクトン変性ポリエステルジオール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリカーボネートジオール、水酸基末端水添ポリイソプレン、水酸基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリイソブチレン等)と有機イソシアネート(トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等)から得られたウレタン樹脂を水酸基含有(メタ)アクリレート[ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等]を反応させて得られたウレタンアクリレート系樹脂、上記ポリオールにエステル結合を介して(メタ)アクリル基を導入した樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂等が挙げられる。

【0066】

また、アクリル官能性基を有するモノマー及び/又はオリゴマーの数平均分子量は、5000以下であることが好ましい。さらに表面硬化性の向上や、作業性向上のための粘度低減のために、モノマーを用いる場合には、分子量が1000以下であることが、相溶性が良好であるという理由からさらに好ましい。

有機溶剤としては、通常、沸点が50~180℃のものが、塗工時の作業性、硬化前後の乾燥性に優れることから好ましい。具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等のアルコール系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤；トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤；ジオキサンなどの環状エーテル系溶剤等が挙げられる。これらの溶剤は単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。

【0067】

本発明の現場成形ガasket用組成物は、硬化物の強度向上などの観点から、補強性シリカの添加が有用である。補強性シリカとしては、ヒュームドシリカ、沈降法シリカなどが挙げられる。これらの中でも粒子径が50 μ m以下であり、比表面積が80m²/g以上のものが補強性の効果から好ましい。また、表面処理シリカ、例えば、オルガノシラン、オルガノシラザン、ジオルガノシクロポリシロキサン等で表面処理されたものは、成形に適した流動性を発現しやすいためさらに好ましい。補強性シリカ系のより具体的な例と

しては、特に限定されないが、フュームドシリカの1つである日本アエロジル社のアエロジルや、沈降法シリカの1つである日本シリカ社工業のNipsil等が挙げられる。この補強性シリカの添加量としては特に制限はないが、重合体(I)に対して0.1~100重量部、好ましくは0.5~80重量部、特に1~50重量部用いることが好ましい。配合量が0.1重量部未満の場合には、補強性の改善効果が充分でないことがあり、100重量部を越えると該硬化性組成物の作業性が低下したりすることがある。また、上記補強性シリカは単独で使用しても良いし、2種以上併用しても良い。

【0068】

本発明の硬化性組成物には、上記補強性シリカの他に、各種充填材を必要に応じて用いても良い。充填材としては、特に限定されないが、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸等)、カーボンブラックのような補強性充填材;重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、ペんがら、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、亜鉛末、炭酸亜鉛およびシラスバルーンなどのような充填材;石綿、ガラス繊維およびガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等のような繊維状充填材等が挙げられる。

【0069】

これら充填材のうちではカーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルクなどが好ましい。

【0070】

また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスバルーンなどから選ばれる充填材を添加できる。なお、一般的に、炭酸カルシウムは、比表面積が小さいと、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがある。比表面積の値が大きいほど、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果はより大きくなる。

【0071】

更に、炭酸カルシウムは、表面処理剤を用いて表面処理を施してある方がより好ましい。表面処理炭酸カルシウムを用いた場合、表面処理していない炭酸カルシウムを用いた場合に比較して、本発明の組成物の作業性を改善し、該硬化性組成物の接着性と耐候接着性の改善効果がより向上すると考えられる。前記の表面処理剤としては脂肪酸、脂肪酸石鹸、脂肪酸エステル等の有機物や各種界面活性剤、および、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤等の各種カップリング剤が用いられている。具体例としては、以下に限定されるものではないが、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸等の脂肪酸と、それら脂肪酸のナトリウム、カリウム等の塩、そして、それら脂肪酸のアルキルエステルが挙げられる。界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルや長鎖アルコール硫酸エステル等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等の硫酸エステル型陰イオン界面活性剤、またアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、パラフィンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、アルキルスルホコハク酸等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等のスルホン酸型陰イオン界面活性剤等が挙げられる。この表面処理剤の処理量は、炭酸カルシウムに対して、0.1~20重量%の範囲で処理するのが好ましく、1~5重量%の範囲で処理するのがより好ましい。処理量が0.1重量%未満の場合には、作業性、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、20重量%を越えると、該硬化性組成物の貯蔵安定性が低下することがある。

【0072】

特に限定はされないが、炭酸カルシウムを用いる場合、配合物のチクソ性や硬化物の破

断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性等の改善効果を特に期待する場合には膠質炭酸カルシウムを用いるのが好ましい。

【0073】

一方、重質炭酸カルシウムは配合物の低粘度化や増量、コストダウン等を目的として添加することがあるが、この重質炭酸カルシウムを用いる場合は必要に応じて下記のようなものを使用することができる。

【0074】

重質炭酸カルシウムとは、天然のチョーク（白亜）、大理石、石灰石などを機械的に粉碎・加工したものである。粉碎方法については乾式法と湿式法があるが、湿式粉碎品は本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性を悪化させることが多いために好ましくないことが多い。重質炭酸カルシウムは、分級により、様々な平均粒子径を有する製品となる。特に限定されないが、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果を期待する場合には、比表面積の値が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものが好ましく、 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が更に好ましく、 $2.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が特に好ましい。比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、その改善効果が充分でないことがある。もちろん、単に粘度を低下させる場合や増量のみを目的とする場合などはこの限りではない。

【0075】

なお、比表面積の値とは、測定方法として J I S K 5101 に準じて行なった空気透過法（粉体充填層に対する空気の透過性から比表面積を求める方法。）による測定値をいう。測定機器としては、島津製作所製の比表面積測定器 SS-100 型を用いるのが好ましい。

【0076】

これらの充填材は目的や必要に応じて単独で併用してもよく、2 種以上を併用してもよい。特に限定はされないが、例えば、必要に応じて比表面積の値が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の重質炭酸カルシウムと膠質炭酸カルシウムを組み合わせると、配合物の粘度の上昇を程々に抑え、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が大きい期待できる。

【0077】

充填材を用いる場合の添加量は、ビニル系重合体 100 重量部に対して、充填材を 5 ~ 1000 重量部の範囲で使用するのが好ましく、20 ~ 500 重量部の範囲で使用するのがより好ましく、40 ~ 300 重量部の範囲で使用するのが特に好ましい。配合量が 5 重量部未満の場合には、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、1000 重量部を越えると該硬化性組成物の作業性が低下することがある。充填材は単独で使用しても良いし、2 種以上併用しても良い。

【0078】

本発明の現場成形ガasket用組成物は、好ましくは（メタ）アクリル系重合体を主成分とするものであるため、接着性付与樹脂を添加する必要は必ずしもないが、必要に応じて、各種のものを使用することができる。具体例を挙げるならば、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、シクロペンタジエン-フェノール樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジンエステル樹脂等である。

【0079】

本発明の現場成形ガasketには、物性を調製するために各種の添加剤、例えば、老化防止材、可塑剤、物性調整剤、溶剤などを配合してもよい。

【0080】

アクリル系重合体は本来、耐熱性、耐候性、耐久性に優れた重合体であるので、老化防止剤は必ずしも必要ではないが、従来公知の酸化防止剤、光安定剤を適宜用いることができる。また老化防止剤は、重合時の重合制御にも用いることができ、物性制御を行なうことができる。酸化防止剤は各種のものが知られており、例えば大成社発行の「酸化防止剤ハンドブック」、シーエムシー化学発行の「高分子材料の劣化と安定化」（235~24

2) 等に記載された種々のものが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。例えば、MARK PEP-36、MARK AO-23等のチオエーテル系（以上いずれもアデカアーガス化学製）、Irgafos 38、Irgafos 168、Irgafos P-EPQ（以上いずれも日本チバガイギー製）等のようなリン系酸化防止剤等が挙げられる。なかでも、以下に示したようなヒンダードフェノール系化合物が好ましい。ヒンダードフェノール系化合物としては、具体的には以下のものが例示できる。2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、モノ（又はジ又はトリ）（ α -メチルベンジル）フェノール、2, 2'-メチレンビス（4-エチル-6-tert-ブチルフェノール）、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-tert-アミルハイドロキノン、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 4-ビス-(n -オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリン)-1, 3, 5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2-チオ-ジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド）、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、ビス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル）カルシウム、トリス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2, 4-2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]o-クレゾール、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、トリス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）フォスファイト、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'- n -オクチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、メチル-3-[3-tert-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレングリコール（分子量約300）との縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2- n -ブチルマロン酸ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル）、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等が挙げられる。商品名で言えば、ノクラック200、ノクラックM-17、ノクラックSP、ノクラックSP-N、ノクラックNS-5、ノクラックNS-6、ノクラックNS-30、ノクラック300、ノクラックNS-7、ノクラックDAH（以上いずれも大内新興化学工業製）、MARK AO-30、MARK AO-40、MARK AO-50、MARK AO-60、MARK AO-616、MARK AO-635、MARK AO-658、MARK AO-80、MARK AO-15、MARK AO-18、MARK 328、MARK AO-37（以上いずれもアデカアーガス化学製）、IRGANOX-245、IRGANOX-259、IRGANOX-565、IRGANOX-1010、IRGANOX-1024、IRGANOX-1035、IRGANOX-1076、IRGANOX-1081

、IRGANOX-1098、IRGANOX-1222、IRGANOX-1330、IRGANOX-1425WL（以上いずれも日本チバガイギー製）、Sumilizer GA-80（以上いずれも住友化学製）等が例示できるがこれらに限定されるものではない。さらに、アクリレート基とフェノール基を併せ持つモノアクリレートフェノール系酸化防止剤、ニトロキシド化合物等が挙げられる。モノアクリレートフェノール系酸化防止剤としては例えば、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート（商品名スミライザーGM）、2,4-ジ-tert-アミル-6-[1-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル]フェニルアクリレート（商品名スミライザーGS）などが例示される。ニトロキシド化合物としては、限定はされないが、2,2,6,6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2,2,5,5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが例示される。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル（TEMPO）、2,2,6,6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2,2,6,6-テトラメチル-4-オクソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2,2,5,5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1,1,3,3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N,N-ジ-tert-ブチルアミノオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル（galvinoxyl）フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。酸化防止剤は光安定剤と併用してもよく、併用することによりその効果を更に発揮し、特に耐熱性が向上することがあるため特に好ましい。予め酸化防止剤と光安定剤を混合してあるチヌビンC353、チヌビンB75（以上いずれも日本チバガイギー製）などを使用しても良い。

【0081】

可塑剤としては物性の調整、性状の調節等の目的により、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等の非芳香族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；塩化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル等の炭化水素系油等を単独、または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

【0082】

重合体の製造時に用いてもよい溶剤としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。

【0083】

また、本発明の現場成形ガasket用組成物には、各種支持体（プラスチックフィルム等）に対する接着性を向上させるために各種接着性改良剤を添加してもよい。例示するならば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピ

ルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコンワニス類；ポリシロキサン類等である。

<硬化方法について>

本発明の現場成形ガasket用組成物は、特に限定されないが、UVや電子線などの活性エネルギー線又は熱により硬化させることが好ましく、良好な硬化性、圧縮永久歪を得るために特にUVや電子線などの活性エネルギー線による硬化が好ましい。

<活性エネルギー線硬化>

活性エネルギー線により硬化させる場合には現場成形ガasket用組成物として光重合開始剤を含有することが好ましい。

【0084】

光重合開始剤としては特に制限はないが、光ラジカル開始剤と光アニオン開始剤が好ましく、特に光ラジカル開始剤が好ましい。例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、フルオレイン、ベンズアルデヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ペンチルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、4-メトキシアセトフェン、3-プロモアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、p-ジアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントール、3,9-ジクロロキサントール、3-クロロ-8-ニルキサントール、ベンゾイル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、ベンジルメトキシケタール、2-クロロチオキサントール等が挙げられる。これらの開始剤は単独でも、他の化合物と組み合わせても良い。具体的には、ジエタノールメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミンとの組み合わせ、更にこれにジフェニルヨードニウムクロリドなどのヨードニウム塩と組み合わせたもの、メチレンブルーなどの色素及びアミンと組み合わせたものが挙げられる。なお、上記光重合開始剤を使用する場合、必要により、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ベンゾキノン、パラターシャリーブチルカテコール等の如き重合禁止剤類を添加することもできる。

【0085】

また、近赤外光重合開始剤として、近赤外光吸収性陽イオン染料を使用しても構わない。近赤外光吸収性陽イオン染料としては、650～1500nmの領域の光エネルギーで励起する、例えば特開平3-111402号、特開平5-194619号公報等に開示されている近赤外光吸収性陽イオン染料-ボレート陰イオン錯体などを用いるのが好ましく、ホウ素系増感剤を併用することがさらに好ましい。

【0086】

光重合開始剤の添加量は系をわずかに光官能化するだけでよいので、特に制限はないが、この組成物の重合体100部に対して、0.001～10重量部が好ましい。

【0087】

活性エネルギー線源としては特に限定されないが、その光重合開始剤の性質に応じて、例えば高圧水銀灯、低圧水銀灯、電子線照射装置、ハロゲンランプ、発光ダイオード、半導体レーザー等による光及び電子線の照射が挙げられる。

【0088】

また現場成形ガasketとして必要な耐熱性やシール性を十分に満足させるために、活性エネルギー線硬化においては、上記で述べた条件での圧縮永久歪が30%以下であることが好ましく、20%以下であることがさらに好ましく、15%以下であることが特に好ましい。

<熱硬化>

熱により硬化させる場合には、現場成形ガasket用組成物として熱重合開始剤を含有することが好ましい。

【0089】

熱重合開始剤としては特に限定されないが、アゾ系開始剤、過氧化物、過硫酸、及びレドックス開始剤が含まれる。

【0090】

適切なアゾ系開始剤としては、限定されるわけではないが、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) (VAZO 33)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 (VAZO 50)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) (VAZO 52)、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル) (VAZO 64)、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル (VAZO 67)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル) (VAZO 88) (全てDuPont Chemicalから入手可能)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、及び2, 2'-アゾビス(メチルイソブチレート) (V-601) (和光純薬より入手可能) 等が挙げられる。

【0091】

適切な過氧化物開始剤としては、限定されるわけではないが、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、ジセチルパーオキシジカーボネート、ジ(4-tert-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (Perkadox 16S) (Akzo Nobelから入手可能)、ジ(2-エチルヘキシル) パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシピバレート (Lupersol 11) (Elf Atochemから入手可能)、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (Trigonox 21-C50) (Akzo Nobelから入手可能)、及び過酸化ジクミル等が挙げられる。

【0092】

適切な過硫酸塩開始剤としては、限定されるわけではないが、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、及び過硫酸アンモニウムが挙げられる。

【0093】

適切なレドックス(酸化還元)開始剤としては、限定されるわけではないが、上記過硫酸塩開始剤とメタ亜硫酸水素ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウムのような還元剤との組み合わせ; 有機過氧化物と第3級アミンに基づく系、例えば過酸化ベンゾイルとジメチルアニリンに基づく系; 並びに有機ヒドロパーオキシドと遷移金属に基づく系、例えばクメンヒドロパーオキシドとコバルトナフテートに基づく系等が挙げられる。

【0094】

他の開始剤としては、限定されるわけではないが、テトラフェニル1, 1, 2, 2-エタンジオールのようなピナコール等が挙げられる。

【0095】

熱ラジカル開始剤としては、アゾ系開始剤及び過氧化物系開始剤からなる群から選ばれるものが好ましい。更に好ましいものは、2, 2'-アゾビス(メチルイソブチレート)、tert-ブチルパーオキシピバレート、及びジ(4-tert-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、並びにこれらの混合物である。

【0096】

本発明に用いられる熱開始剤は触媒的に有効な量で存在し、このような量は、限定はされないが、典型的には、本発明の少なくとも一つの末端にアクリル官能性基を有する重合体及び他に添加されるモノマー及びオリゴマー混合物の合計量を100重量部とした場合に約0.01~5重量部、より好ましくは約0.025~2重量部である。開始剤の混合物が使用される場合には、開始剤の混合物の合計量は、あたかもただ1種の開始剤が使用されるかのような量である。

【0097】

熱硬化条件は特に限定されないが、その温度は、使用する熱開始剤、重合体(I)及び添加される化合物等の種類により異なるが、50℃~250℃の範囲内が好ましく、70℃~200℃の範囲内がより好ましい。硬化時間は、使用する重合開始剤、単量体、溶媒、反応温度等により異なるが、通常1分~10時間の範囲内である。

【0098】

また現場成形ガasketとして必要な耐熱性やシール性を十分に満足させるために、熱硬化においては、上記で述べた条件での圧縮永久歪が30%以下であることが好ましく、20%以下であることが特に好ましい。

【実施例】

【0099】

以下に、この発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、この発明は、下記実施例に限定されない。

【0100】

下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。

【0101】

下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（shodex GPC K-804；昭和電工（株）製）、GPC溶媒としてクロホルムを用いた。

【0102】

下記実施例中、「平均末端（メタ）アクリロイル基数」は、「重合体1分子あたりに導入された（メタ）アクリロイル基数」であり、 ^1H NMR分析およびGPCにより求められた数平均分子量により算出した。

（製造例1）（アクリロイル両末端ポリ（アクリル酸n-ブチル/アクリル酸エチル/2-メトキシエチルアクリレート）の合成）

臭化第一銅を触媒、ペンタメチルジエチレントリアミンを配位子、ジエチル-2, 5-ジプロモアジペートを開始剤としてアクリル酸n-ブチル/アクリル酸エチル/2-メトキシエチルアクリレートをモル数で25/46/29の比率で重合し、数平均分子量16500、分子量分布1.13の末端臭素基ポリ（アクリル酸n-ブチル/アクリル酸エチル/2-メトキシエチルアクリレート）を得た。

【0103】

この重合体400gをN, N-ジメチルアセトアミド（400mL）に溶解させ、アクリル酸カリウム10.7gを加え、窒素雰囲気下、70℃で6時間加熱攪拌し、アクリロイル基末端ポリ（アクリル酸n-ブチル/アクリル酸エチル/2-メトキシエチルアクリレート）（以下、重合体〔1〕という）の混合物を得た。この混合液のN, N-ジメチルアセトアミドを減圧留去した後、残さにトルエンを加えて、不溶分をろ過により除去した。濾液のトルエンを減圧留去して、重合体〔1〕を精製した。精製後の重合体〔1〕の数平均分子量は16900、分子量分布は1.14、平均末端アクリロイル基数は1.8であった。

【0104】

（実施例1）

製造例1で得られた重合体〔1〕100部に、2, 2-ジエトキシアセトフェノン0.2部、Irganox 1010（チバスペシャリティケミカルズ製）1部を加え、十分に混合して硬化性組成物を得た。

【0105】

次いで、当該硬化性組成物を、メタルハライドランプ（80W/cm, 照射距離15cm, ベルトスピード1.0m/分）に3回通して光照射を行ない、約2mm厚のシート状の硬化物を得た。

【0106】

（実施例2）

製造例1で得られた重合体〔1〕100部に、アエロジルR972（日本アエロジル）

20部、2, 2-ジエトキシアセトフェノン0.2部、Irganox 1010 (チバスペシャリティケミカルズ製) 1部を加え、充分に混合して硬化性組成物を得た。

【0107】

次いで、当該硬化性組成物を、メタルハライドランプ (80W/cm, 照射距離15cm, ベルトスピード1.0m/分) に3回通して光照射を行ない、約2mm厚のシート状の硬化物を得た。

【0108】

(実施例3)

製造例1で得られた重合体〔1〕100部に、アエロジルR972 (日本アエロジル) 20部、パーブチルI (日本油脂製) 0.5部、Irganox 1010 (チバスペシャリティケミカルズ製) 1部を加え、充分に混合して硬化性組成物を得た。

【0109】

次いで、当該硬化性組成物を、180℃で10分間プレスにて加熱し、その後180℃22時間乾燥機にて後養生させ、約2mm厚のシート状の硬化物を得た。

【0110】

(実施例4)

製造例1で得られた重合体〔1〕100部に、アロニックスM215 (東亜合成) 20部、2, 2-ジエトキシアセトフェノン0.2部、Irganox 1010 (チバスペシャリティケミカルズ製) 1部を加え、充分に混合して硬化性組成物を得た。

【0111】

次いで、当該硬化性組成物を、メタルハライドランプ (80W/cm, 照射距離15cm, ベルトスピード1.0m/分) に3回通して光照射を行ない、約2mm厚のシート状の硬化物を得た。

【0112】

(実施例5)

製造例1で得られた重合体〔1〕100部に、フェノキシエチルアクリレート20部、2, 2-ジエトキシアセトフェノン0.2部、Irganox 1010 (チバスペシャリティケミカルズ製) 1部を加え、充分に混合して硬化性組成物を得た。

【0113】

次いで、当該硬化性組成物を、メタルハライドランプ (80W/cm, 照射距離15cm, ベルトスピード1.0m/分) に3回通して光照射を行ない、約2mm厚のシート状の硬化物を得た。

【0114】

(実施例6)

製造例1で得られた重合体〔1〕100部に、アクリルモノマー混合物 (モル比でブチルアクリレート/エチルアクリレート/メトキシエチルアクリレート=25/46/29) 5部、2, 2-ジエトキシアセトフェノン0.2部、Irganox 1010 (チバスペシャリティケミカルズ製) 1部を加え、充分に混合して硬化性組成物を得た。

【0115】

次いで、当該硬化性組成物を、メタルハライドランプ (80W/cm, 照射距離15cm, ベルトスピード1.0m/分) に3回通して光照射を行ない、約2mm厚のシート状の硬化物を得た。

【0116】

(比較例1)

末端がアルケニル化された分子量約1万のポリオキシプロピレングリコール100gと、分子中に平均5個のヒドロシリル基と平均5個の α -メチルスチレン基を含有する鎖状シロキサン6.9gおよび0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ジビニルジシロキサン錯体0.64mlとを室温にて混合し、150℃で10分硬化させた。実施例1~3と比較例1で作製した硬化物の硬度、耐油性 (重量増分/IRM903オイル, 150℃×70時間) の結果を表1に示した。

【0117】

【表1】

表 1

	硬度 (Duro A)	耐油性 (質量増分: %)
実施例 1 の硬化物	20	15
実施例 2 の硬化物	44	12
実施例 3 の硬化物	32	14
実施例 4 の硬化物	61	15
実施例 5 の硬化物	17	17
実施例 6 の硬化物	19	12
比較例 1 の硬化物	24	362

実施例 1～3 と比較例 1 で作製した硬化物の硬化養生後の機械物性を表 2 に示した。

【0118】

【表2】

表 2

	M50 (MPa)	M100 (MPa)	Tb (MPa)	Eb (%)
実施例 1 の硬化物	0.39	—	0.46	60
実施例 2 の硬化物	0.69	1.29	1.84	130
実施例 3 の硬化物	0.38	0.82	6.75	450
実施例 4 の硬化物	2.05	—	2.37	60
実施例 5 の硬化物	0.28	—	0.47	90
実施例 6 の硬化物	0.28	—	0.37	70
比較例 1 の硬化物	0.37	0.56	0.57	100

実施例 1～3 で作製した硬化物の硬化養生後の圧縮永久歪 (25% 圧縮 / 150℃ × 70 時間) を表 3 に示した。

【0119】

【表3】

表 3

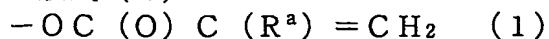
	圧縮永久歪 (%)
実施例 1 の硬化物	5
実施例 2 の硬化物	15
実施例 3 の硬化物	27
実施例 4 の硬化物	7
実施例 5 の硬化物	14
実施例 6 の硬化物	11

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 本発明は、現場成形ガスケットに関する。耐熱性、耐侯性、耐油性、硬化性、圧縮永久歪などに優れた現場成形ガスケットを提供するものである。

【解決手段】 本発明は、
一般式 (1)



(式中、 R^a は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)

で表される基を1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有するビニル系重合体を10～100重量部含有し、硬化させた時の硬化物がJIS K 6262に規定される圧縮永久歪が30%以下であることを特徴とする上記現場成形ガスケット用組成物である。

【選択図】 なし

特願 2003-338094

出願人履歴情報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社
2. 変更年月日 2004年 9月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 株式会社カネカ